

特開平10-302767

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 C
	4/04		4/04 A
	4/58		4/58
	4/62		4/62 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-107061	(71) 出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 4 月24日	(72) 発明者	祐谷 重徳 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	立石 和幸 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	森内 健 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の正極活物質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充放電のサイクル特性、特に 40～70℃の高温下でのサイクル特性が改善された正極活物質並びにその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 Ge、Sn、Pb、In、Sb、Bi および Zn からなる元素群から選ばれた少なくとも一元素のカルコゲン化合物と Li-Mn 系複合酸化物との混合物からなるリチウム二次電池用の正極活物質、およびカルコゲン化合物と Li-Mn 系複合酸化物との混合状態で両成分を 200～900℃で加熱する該正極活物質の製造方法。

【効果】 本発明の正極活物質を使用したリチウム二次電池は、充放電サイクル特性就中 60℃前後の高温下での充放電サイクル特性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ge、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる元素群から選ばれた少なくとも一元素のカルコゲン化合物とLi-Mn系複合酸化物との混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質。

【請求項2】 カルコゲン化合物が、Li、M1M2、O₂（ここに、M1はGe、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一元素、M2はPおよびBからなる群から選ばれた少なくとも一元素、rは0～2、pは0.5～1.5、qは2～4）である請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 カルコゲン化合物の量が、Li-Mn系複合酸化物100重量部あたり1～30重量部である請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質を、カルコゲン化合物とLi-Mn系複合酸化物との混合状態で200～900℃で加熱することを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質およびその製造方法に関し、特にリチウム二次電池用の正極活物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、起電力並びにエネルギー密度の点で優れているので一般的に益々注目されつつあり、斯界では一層実用性の高い製品を開発する目的で、各種の改善研究が鋭意なされている。該電池用の正極活物質の改善研究もその重要な一つである。正極活物質として、従来のリチウムとCoやNiなどの複合酸化物に代わって、より安全性に優れ且つ資源的にも豊富なLi-Mn系複合酸化物が近時提案されており、該複合酸化物においてLiの含有量によっては、4V級や3V級のリチウム二次電池が得られることも知られている。

【0003】 さらに特開平4-237970号公報によれば、Li-Mn系複合酸化物におけるマンガンの一部をニオブで置換することにより、即ちLi-Mn-B三元系複合酸化物を用いると、電池の充放電容量が増加することが知られている。

【0004】 しかしに本発明者らの研究によれば、上記のLi-Mn-B三元系複合酸化物は、非水電解質リチウム二次電池の正極活物質として用いた場合には、電池の充放電のサイクル特性、とりわけリチウム二次電池がその稼働中に最も頻りに遭遇する40～70℃の高温度下でのサイクル特性が十分でない問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記に鑑みて本発明は、充放電のサイクル特性、特に高温度下でのサイクル

特性が改善された正極活物質並びにその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、つぎの特徴を有する。

(1) Ge、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる元素群から選ばれた少なくとも一元素のカルコゲン化合物とLi-Mn系複合酸化物との混合物からなることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質。

(2) カルコゲン化合物が、Li、M1M2、O₂（ここに、M1はGe、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一元素、M2はPおよびBからなる群から選ばれた少なくとも一元素、rは0～2、pは0.5～1.5、qは2～4）である上記(1)記載の正極活物質。

(3) カルコゲン化合物の量が、Li-Mn系複合酸化物100重量部あたり1～30重量部である上記(1)または(2)記載の正極活物質。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の正極活物質を、カルコゲン化合物とLi-Mn系複合酸化物との混合状態で200～900℃で加熱することを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【0007】

【作用】 種々の化合物中から選択された特定のもの、即ち上記のカルコゲン化合物とLi-Mn系複合酸化物との混合物として用いることにより、本発明の課題が解決される。該混合物中のLi-Mn系複合酸化物は、通常の正極活物質と同様の機能をなし、カルコゲン化合物はLi-Mn系複合酸化物の正極活物質としての機能をつぎに述べる機構にて安定化乃至正常化する作用をなす。

【0008】 正極活物質として機能し得るLi-Mn系複合酸化物は多結晶粉末であって、本発明者らの研究によれば、一般に該粉末の表面に多数の結晶欠陥や閉空間などの構造欠陥部を有する。このような構造欠陥部は、電池の充放電の際に本来の電池反応とは別の種々の副反応、特に界面反応を惹起して正常な電池反応を阻害する。該界面反応としては、構造欠陥部と非水電解液との相互作用に基づく活物質表面の結晶性の劣化、活物質結晶内のマンガニイオンの不均一化並びに該不均一化によるマンガニイオンの非水電解液中への溶出などである。

【0009】 これに対して、かかるLi-Mn系複合酸化物に特定のカルコゲン化合物を共存せしめると、Li-Mn系複合酸化物の上記構造欠陥部での副反応特に界面反応が抑制される。その抑制の詳細な機構は未だ定かでないが、カルコゲン化合物が上記の結晶欠陥部を覆って保護し、また閉空間を充填するなどして界面反応を抑制乃至防止することによると思われる。なお特定のカルコゲン化合物は、上記した結晶欠陥部の被覆や閉空間を充填しても、正極活物質としてのLi-Mn系複合酸化物におけるリチウムの挿入／脱離反応に実際上悪影響を

与えることはない。その理由としては、本発明で用いる特定のカルコゲン化合物はその種類によって程度の差はあるが概してかなり良好なリチウムイオン伝導性と電子電導性とを有しているため、と本発明者らは考えている。

【0010】本発明では、カルコゲン化合物はLi-Mn系複合酸化物と単純に混合するだけで上記の作用を示すが、本発明の製造方法が示すように、それらを特定高温で混合することにより、一層高性能の混合物を得ることができる。その理由として、特定高温で混合す



ここに、一般式(1)において、 $0.05 \leq x \leq 1$ 、 2 、特に $0.1 \leq x \leq 1$ 、 1 であり、一般式(2)において、 $0.01 \leq x \leq 1$ 、 5 、特に $0.05 \leq x \leq 1$ 、 1 の各範囲である。一般式(2)において、M3は少なくともMnである。即ちM3はMn単独であってもよく、MnとMn以外の元素との複合であってもよい。Mn以外の該元素としては、Liおよび周期律表の2族(新族表示による。以下同じ。)、13族、および14族の典型金属元素や4族、8族、9族、および10族の遷移金属元素などである。就中、Li、Mg、Al、Ni、Snなどが好ましい。これらMn以外の元素は、二種以上が同時に含まれていてもよいが、その合計モル量は、Mn 1モルあたり、0.4モル以下、特に0.2モル以下とすることが好ましい。一般式(2)に示されるLi-Mn系複合酸化物の好ましい例としては、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1.65}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Ni}_{0.08}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_4$ などである。さらにLi-Mn系



ここに、M1はGe、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一元素、M2はPおよびBからなる群から選ばれた少なくとも一元素、 r は0~2、 p は0.5~1.5、 q は2~4である。

【0013】 $\text{Li}_i\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_4$ の好ましい例としては、 $\text{SnBO}_{2.8}$ 、 $\text{SnP}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{0.2}\text{S}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{0.3}\text{I}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{BO}_{2.4}$ 、 $\text{Li}_{0.3}\text{Pb}_{0.5}\text{Sb}_{0.2}\text{BO}_{2.5}$ 、 $\text{Ge}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{0.4}\text{G}_{0.8}\text{Bi}_{0.3}\text{P}_{0.4}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3.7}$ 、 $\text{Sn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{Li}_{0.4}\text{Sn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{3.5}$ などである。

【0014】Li-Mn系複合酸化物とカルコゲン化合物とは、両者の混合物として用いられる。その際、Li-Mn系複合酸化物の量に対してカルコゲン化合物量が過少であるとカルコゲン化合物使用の効果は乏しく、一

ることによりカルコゲン化合物によるLi-Mn系複合酸化物の構造欠陥部の被覆や充填が一層確実に進むためと思われる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における正極物質たるLi-Mn系複合酸化物としては、断界において従来周知され、あるいは使用されている種々のものが使用対象となる。例えば、下記一般式(1)や(2)で示されるスピネル型結晶構造や非スピネル型結晶構造を有するものが例示される。



複合酸化物としては、単一化合物であってもよく、あるいは2種以上の混合物であってもよい。

【0012】カルコゲン化合物としては、Ge、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる元素群から選ばれた少なくとも一元素のカルコゲン化合物が用いられる。該カルコゲン化合物は、Ge、Sn、Pb、In、Sb、BiおよびZnからなる元素群から選ばれた少なくとも一元素または二元素以上とカルコゲン(O、S、Se、Teなど)の一元素または二元素以上のみからなる化合物以外にも、その他の元素を含む化合物であってもよい。上記のカルコゲン化合物の中でも、放電容量の点からSn、Pb、In、およびSbからなる群から選ばれた少なくとも一元素からなるカルコゲン化合物が好ましい。また下記一般式(3)で示される複合酸化物は、電子伝導性が高くLiイオン伝導性が高いので放電時における正極物質中でのLiイオンの入りがスムーズとなり、その結果、電池の充放電サイクル特性が良好となるので好ましい。

(3)

方カルコゲン化合物量が過大であると通常の正極物質としての機能をなすLi-Mn系複合酸化物の濃度が低下して電池の容量低下に繋がる。したがってカルコゲン化合物量は、Li-Mn系複合酸化物100重量部あたり1~30重量部、好ましくは5~10重量部である。

【0015】Li-Mn系複合酸化物とカルコゲン化合物との混合物は、種々の方法にて得ることができる。最も簡単には、両者の粉末、好ましくは100メッシュあるいはそれより目の細かいタイラー篩を100%通過する微粉末、特に少なくとも200メッシュあるいはそれより目の細かいタイラー篩を100%通過する微粉末を機械的に十分混合して得られる。しかしつぎに述べる本発明の製造方法によれば、一層高性能の混合物を製造することができる。

【0016】本発明の製造方法においては、粉末のLi-Mn系複合酸化物とカルコゲン化合物とを上記した配合比にて調合後、加熱処理を行う。なお加熱処理の温度が低いと高性能の混合物を得難く、逆に高すぎると両者

が反応して一体化する問題があるので、加熱温度は200℃以上で且つLi-Mn系複合化合物の融点未満、具体的に200~900℃、特に400~700℃とすることが好ましい。なお上記の加熱処理は、Li-Mn系複合化合物とカルコゲン化合物とが良好に混合された状態に行う必要がある。但しこの混合状態での加熱処理は、室温下で両成分を予め混合しておき加熱処理時は非混合とする方法、未混合の両成分を加熱処理時に混合と加熱処理とを同時に行う方法、あるいは両成分を室温下で予め混合しておき、混合を続行しつつ加熱処理を行う方法などに依ってよい。加熱処理の所要時間は、カルコゲン化合物の種類によらず1~20時間、特に3~10時間である。

【0017】上記の加熱処理時に、使用したカルコゲン化合物がかかる高温度で融解することがあっても、また他のカルコゲン化合物に化学的に変質することがあっても、特に問題はない。本発明の製造方法において使用するLi-Mn系複合化合物とカルコゲン化合物とは共に微粉末であるほうが好ましく、好ましくは少なくとも100メッシュのタイラー篩を100%通過する微粉末、特に少なくとも200メッシュのタイラー篩を100%通過する微粉末が好ましい。

【0018】本発明の正極活物質、および本発明の製造方法から得られる正極活物質は、従来のLi-Mn系複合化合物と同様の方法により取り扱ってリチウム二次電池用の正極シートに加工される。また、各種の負極活物質を用いた負極シートおよび通常のセパレータとともに用いてリチウム二次電池を製造することができる。

【0019】以下、実施例により本発明を一層詳細に説明するとともに、比較例をも挙げて本発明の顕著な効果を示す。

【0020】実施例1~6
330メッシュのタイラー篩を通過する微粉末の LiMn_2O_4 とカルコゲン化合物の1種たる $\text{SnP}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ とを用い、それらを表1に示す比率にて室温下で混合後、大気下で下表に示す温度（但し実施例4は加熱無し）で5時間加熱処理し、ついで加熱処理された混合物を粉砕して330メッシュのタイラー篩を通過する微粉末の正極活物質を得た。なお表1および以下の表2~表6において、カルコゲン化合物をAと、また LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン化合物をBとそれぞれ表示して両者の使用重量比を示す。

【0021】実施例7~12
カルコゲン化合物として $\text{Li}_{0.2}\text{SnP}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ を用いた以外は、実施例1~6と同様の方法および条件にて正極活物質を得た。配合比A/B、加熱処理温度などについては表2に示す。

【0022】実施例13~18
カルコゲン化合物として $\text{Li}_{0.3}\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{P}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ を用いた以外は、実施例1~6と同様の

方法および条件にて正極活物質を得た。配合比A/B、加熱処理温度などについては表3に示す。

【0023】実施例19~24
カルコゲン化合物として $\text{Li}_{0.4}\text{Pb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{B}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ を用いた以外は、実施例1~6と同様の方法および条件にて正極活物質を得た。配合比A/B、加熱処理温度などについては表4に示す。

【0024】実施例25~30
 LiMn_2O_4 に代えて $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_1\text{O}_4$ を用いた以外は、実施例1~6と同様の方法および条件にて正極活物質を得た。配合比A/B、加熱処理温度などについては表5に示す。

【0025】比較例1
実施例1などで使用した LiMn_2O_4 を単独で使用した。

【0026】比較例2
実施例25などで使用した $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_1\text{O}_4$ を単独で使用した。

【0027】実施例1~30および比較例1~2の各正極活物質（いずれも330メッシュのタイラー篩を通過する微粉末）を使用して、正極活物質92重量部、アセチレンブラック3重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部、およびN-メチル2ピロリドン70重量部とを混合してスラリーとした。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布乾燥して、20mg/cm²の正極活物質を有する正極シートを製作した。かくして得た各正極シートとLi箔とを多孔質ポリエチレンセパレータを介して密着対向させ、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（混合体積比率は1:1）1リットルあたり1モルのLiPF₆を溶解してなる電解液を電解液として使用して、これを上記正極シートとLi箔との間に含浸して密閉型のリチウム二次電池を製作した。

【0028】各リチウム二次電池につき、それらの室温（23℃±3℃）での初期放電容量を下記に示す充放電サイクル試験方法の初回試験から測定した後、同じ充放電サイクル試験を60℃の恒温槽中で30サイクル行い、同温度での充放電サイクル特性を評価した。その結果を表1~6に示す。それらの表から、本発明の各実施例の正極活物質を使用したリチウム二次電池は、60℃での充放電サイクル特性において比較例の正極活物質を使用したリチウム二次電池より極めて優れていることがわかる。

【0029】充放電サイクル試験方法：正極シートの面積1cm²あたり1mAの定電流および4.3Vの定電圧下で5時間充電し、ついで正極シートの面積1cm²あたり0.5mAの定電流のもとで端子電圧が3Vとなる時点で放電させ、この後1時間充電電流を休止する。60℃で行われる以上の充放電並びに休止を1サイクルとして30回繰り返す。30サイクル目の放電容量は、放電電流値と放電時間から電気量（mA・h）を算出

し、リチウム二次電池中に含まれている正極活性物質の重量 (g) から放電容量 (mA・h/g) を得る。なお表 1～表 6 において、30 サイクル目の放電容量値の後に括弧で示す値 (%) は、初期放電容量に対する 30 サイ

クル目の放電容量の比 (%)、即ち容量保持率である。

【0030】

【表 1】

	A/B (重量 比)	加熱処理 温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)	
			初期	30 サイクル目
実施例 1	5/ 100	600	115.7	100.0 (86.4%)
実施例 2	10/ 100	500	110.2	101.5 (92.1%)
実施例 3	30/ 100	500	94.3	85.3 (90.5%)
実施例 4	10/ 100	加熱無し	112.8	73.5 (65.2%)
実施例 5	10/ 100	200	112.5	79.1 (70.3%)
実施例 6	10/ 100	700	95.4	77.1 (80.8%)

【0031】

【表 2】

	A/B (重量 比)	加熱処理 温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)	
			初期	30 サイクル目
実施例 7	5/ 100	600	118.3	103.5 (87.5%)
実施例 8	10/ 100	500	114.5	105.1 (91.8%)
実施例 9	30/ 100	500	98.7	81.2 (82.4%)
実施例 10	10/ 100	加熱無し	116.4	78.3 (67.3%)
実施例 11	10/ 100	200	115.2	88.6 (76.9%)
実施例 12	10/ 100	700	99.3	89.6 (90.2%)

【0032】

【表 3】

	A/B (重量 比)	加熱処理 温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)	
			初期	30 サイクル目
実施例 13	5/ 100	600	119.0	107.6 (90.4%)
実施例 14	10/ 100	500	114.2	107.6 (94.1%)
実施例 15	30/ 100	500	98.1	82.8 (83.6%)
実施例 16	10/ 100	加熱無し	115.8	82.8 (71.5%)
実施例 17	10/ 100	200	115.0	84.6 (82.3%)
実施例 18	10/ 100	700	102.4	88.3 (86.2%)

【0033】

【表 4】

	A/B (重量 比)	加熱処理 温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)	
			初期	30 サイクル目
実施例 1 9	5/ 100	600	114.6	96.3 (84.0%)
実施例 2 0	10/ 100	500	108.5	98.0 (90.3%)
実施例 2 1	30/ 100	500	92.5	83.9 (90.7%)
実施例 2 2	10/ 100	加熱無し	110.6	70.9 (64.1%)
実施例 2 3	10/ 100	200	108.3	75.8 (70.0%)
実施例 2 4	10/ 100	700	94.1	80.7 (85.8%)

【0034】

【表5】

	A/B (重量 比)	加熱処理 温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)	
			初期	30 サイクル目
実施例 2 5	5/ 100	600	108.4	98.1 (90.5%)
実施例 2 6	10/ 100	500	103.2	100.2 (97.1%)
実施例 2 7	30/ 100	500	88.1	84.8 (96.3%)
実施例 2 8	10/ 100	加熱無し	106.8	78.2 (73.2%)
実施例 2 9	10/ 100	200	105.2	82.5 (78.4%)
実施例 3 0	10/ 100	700	100.6	81.1 (80.6%)

【0035】

【表6】

	A/B (重量 比)	加熱処理 温度 (°C)	放電容量 (mAh/g)	
			初期	30 サイクル目
比較例 1	—	—	120.5	93.5 (82.8%)
比較例 2	—	—	114.1	71.1 (62.3%)

【0036】

【発明の効果】本発明の正極活物質を使用したリチウム二次電池は、リチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質とする従来のリチウム二次電池と比較して、充放電サイクル特性特に60℃前後の高温下での充放電サイク

ル特性に極めて優れており、しかも充電状態のままで常温あるいは60℃前後の高温下で保存した場合の保存の安定性にも優れている。したがって本発明の正極活物質は、各種の電気機器とリわけ携帯用品用の長寿命リチウム二次電池の製造に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 御書 至

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内